

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : B05D 3/06, 7/16, C09D 5/00, 201/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40170 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1998 (17.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01334 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1998 (06.03.98) (30) Prioritätsdaten: 197 09 560.7 7. März 1997 (07.03.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAAG, Karin [DE/DE]; Königsbergerstrasse 51, D-42277 Wuppertal (DE). DÖSSEL, Karl-Friedrich [DE/DE]; Hardtstrasse 135, D-42107 Wuppertal (DE). (74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL LEIFERT; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, KR, MX, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR MULTI-LAYER ENAMELING AND COATING COMPOUNDS FOR SAID METHOD (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MEHRSCICHTLACKIERUNG UND ÜBERZUGSMITTEL FÜR DAS VERFAHREN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for enameling substrates with a coloring and/or effect-giving base enamel and clear enamel coating. According to said method, a coloring and/or effect-giving base enamel layer from a base enamel coating compound is applied to a substrate and then given a clear lacquer coating using the wet-on-wet technique. The non-hardened clear enamel layer is exposed to high-energy radiation before being baked with the base enamel coating. The clear enamel coating compound used is one with a resin solid comprising 50 to 98 weight per cent of system A, which can be cured thermally by addition and/or condensation reactions and which is essentially free from radically polymerizable double bonds and essentially free from groups which also react with radically polymerizable double bonds of system B, and 2 to 50 weight per cent of system B, which can be cured by radical polymerization of olefinic double bonds during exposure to high-energy radiation. The weight per cent values total 100 weight per cent and the C=C equivalent weight of the total resin solid of A and B is between 300 and 1000.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackdeckschicht, bei dem auf einem Substrat eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem Basislacküberzugsmittel aufgebracht und diese in Naß-in-Naß-Verfahren mit einem Klarlacküberzug versehen wird, wobei die unausgehärtete Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen mit Basislackschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt wird, wobei als Klarlacküberzugsmittel ein solches verwendet wird, dessen Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10000 liegt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Mehrschichtlackierung und Überzugsmittel für das Verfahren

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackdeckschicht sowie in diesem Verfahren verwendbare Klarlacküberzugsmittel.

10

Heutige Automobilserienlackierungen bestehen meist aus einer Basislack/Klarlack-Decklackierung, die auf eine elektrophoretisch grundierte und mit Füller beschichtete Karosse aufgebracht wird. Dabei werden der farb- und/oder effektgebende Basislack und der Klarlack bevorzugt naß-in-naß appliziert, d.h. Basislack und anschliessend applizierter Klarlack werden gemeinsam eingebrannt.

15

Der optisch-ästhetische Eindruck solcher Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen wird wesentlich durch die Qualität der Klarlackschicht beeinflusst. Im Idealfall ist die Struktur der Klarlackschicht an waagerechten und senkrechten Flächen eines dreidimensionalen Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosse gleich, was zum Beispiel durch Bestimmung der lang- und kurzwelligen Anteile der Oberflächenstruktur der Klarlackoberfläche ermittelt werden kann. Der beschriebene Idealfall läßt sich in der Praxis jedoch nicht ohne weiteres erreichen. Beispielsweise kann es zur Ausbildung von Unterschieden in der Oberflächenstruktur oder im Verlauf der äußeren Klarlackschicht kommen, da die Klarlacke nach ihrer Applikation und insbesondere während der Aufheizphase beim Einbrennprozeß als Folge einer temperaturbedingten Viskositätserniedrigung zum Ablaufen oder Absacken an außerhalb der Waagerechten befindlichen Flächen neigen. Es existieren verschiedene Wege, den unerwünschten Ablauferscheinungen bei Klarlacken entgegenzuwirken. Beispielsweise werden den Einbrennklarlacken das Ablaufverhalten günstig beeinflussende Additive zugesetzt. Oftmals führt dies jedoch zu einer reduzierten Brillanz der Klarlackschicht, wenn man die Klarlackschicht mit einer aus einem entsprechenden, additivfreien Einbrennklarlack erstellten Klarlackschicht vergleicht.

30

Eine weitere Möglichkeit den unerwünschten Ablauferscheinungen bei Klarlacken entgegenzuwirken besteht darin, das Substrat nach der Applikation des Einbrennklarlacks während des Ablüftens und/oder des Einbrennens um eine Achse rotieren zu lassen, eine Verfahrensweise die beispielsweise aus der EP-B-0 261 644 bekannt ist.

Die längerfristige Erhaltung des optisch-ästhetischen Eindrucks von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeugen wird wesentlich von der Chemikalien- und Kratzfestigkeit der Klarlackschicht beeinflusst, die sich im Laufe eines längeren Gebrauchszeitraums insbesondere als mehr oder weniger ausgeprägte Widerstandsfähigkeit gegen sauren Regen und gegen Waschverkratzung offenbart.

In der EP-A-0 000 407 wird ein strahlenhärtbares Überzugsmittel beschrieben auf Basis eines mit Acrylsäure veresterten hydroxyfunktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates. In einem ersten Härtungsschritt erfolgt die Strahlenhärtung mittels UV-Licht und in einem zweiten Härtungsschritt erhält der Überzug durch die Hydroxyl/Isocyanat-Vernetzung seine Endhärte. Der zweite Härtungsschritt kann bei erhöhter Temperatur erfolgen.

In der EP-A-0 247 563 wird ein strahlenhärtbares Überzugsmittel beschrieben auf Basis einer poly(meth)acryloyl-funktionellen Verbindung, eines Polyolmono(meth)acrylats, eines Polyisocyanates, eines Lichtstabilisators und eines Photoinitiators. Die Strahlenhärtung erfolgt mittels UV-Licht. Durch die Hydroxyfunktionen in einem Teil der strahlenhärtenden Bindemittel wird eine zusätzliche Härtungsmöglichkeit mit dem Polyisocyanat beispielsweise in abgeschatteten Bereichen erreicht.

Die EP-A-0 540 884 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung durch Auftrag eines Klarlacküberzugs auf eine getrocknete oder vernetzte farbgebende und/oder effektgebende Basislackschicht, wobei der Klarlacküberzug aus einem ausschließlich durch radikalische und/oder kationische

Polymerisation härtbaren Überzugsmittel aufgetragen wird und die Härtung durch energiereiche Strahlung eingeleitet und/oder durchgeführt wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung naß-in-naß durchführbaren Verfahrens zur Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder effektgebenden Basislack- und einer Klarlackdeckschicht mit hervorragendem optisch-ästhetischem Eindruck. Das zu findende Verfahren soll das Abfließen des Klarlacks an senkrechten Flächen verhindern und es sollen Klarlackschichten gebildet werden, die eine reduzierte Anfälligkeit gegen Chemikalien und Verkratzungen, insbesondere gegen Säure und Waschverkratzungen aufweisen. Das Verfahren soll insbesondere mit einfach zusammengesetzten, bevorzugt aus üblichen, beispielsweise handelsüblichen Komponenten formulierbaren Klarlacküberzugsmitteln durchführbar sein, d.h. gegebenenfalls nicht im Handel erhältliche Bestandteile der Klarlacküberzugsmittel sollen einfach zu synthetisieren sein.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, bei dem auf ein Substrat eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem Basislacküberzugsmittel aufgebracht und diese im Naß-in-Naß-Verfahren mit dem Klarlacküberzug versehen wird, wobei die unausgehärtete Klarlackschicht vor dem gemeinsamen Einbrennen oder gemeinsamen Härten mit der Basislackschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Klarlacküberzugsmittel ein solches verwendet wird, dessen Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10000 liegt.

Die Gew.-%-Angaben beziehen sich hier und in der Folge jeweils auf die Zusammensetzung des Harzfestkörpers (= Summe aller filmbildenden Bestandteile des Klarlacküberzugsmittels = Summe aller Bestandteile der Systeme A) und B)).

Harzfestkörper bedeutet hier und in der Folge theoretischer Harzfestkörper, er berücksichtigt weder eventuelle Verdampfungsverluste noch Einbrennverluste während Applikation und Härtung des Klarlacküberzugsmittels. Dieser Harzfestkörper ergibt zusammen mit gegebenenfalls im Klarlacküberzugsmittel enthaltenen weiteren nichtflüchtigen Bestandteilen dessen Festkörper.

Die Formulierung "im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) reaktionsfähigen Gruppen" bedeutet hier und im folgenden, daß das System A) außer eines gegebenenfalls durch technische Verunreinigungen bedingten Gehaltes keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und auch keine mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen enthält.

Weiterhin betrifft die Erfindung die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Klarlacküberzugsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihr Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10000 liegt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können für die Erzeugung der farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsschicht an sich bekannte, durch Spritzen applizierbare farb- und/oder effektgebende Basislacküberzugsmittel verwendet werden,

wie sie zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden und in großer Zahl beispielsweise aus der Patentliteratur bekannt sind.

Die für die Erzeugung der farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Basislacke können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Basislacken kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren farb- und/oder effektgebenden Basislacke sind flüssige Überzugsmittel. Es kann sich um ein- oder mehrkomponentige Überzugsmittel handeln, einkomponentige sind bevorzugt. Es kann sich um Systeme auf Basis organischer Lösemittel handeln oder es handelt sich bevorzugt um Wasserbasislacke, deren Bindemittelsysteme in geeigneter Weise, z.B. anionisch, kationisch oder nicht-ionisch stabilisiert sind.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Basislacküberzugsmitteln handelt es sich um übliche Lacksysteme, die ein oder mehrere übliche filmbildende Bindemittel enthalten. Sie können, falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend oder selbsttrocknend sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Bindemittel als auch die Vernetzer unterliegen keinerlei Beschränkung. Als filmbildende Bindemittel können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder (Meth)acrylcopolymerharze verwendet werden. (Meth)acryl bedeutet hier und im folgenden Acryl und/oder Methacryl. Im Fall der bevorzugten Wasserbasislacke sind bevorzugt Polyurethanharze enthalten, besonders bevorzugt mindestens zu einem Anteil von 15 Gew.-%, bezogen auf den Festharzgehalt des Wasserbasislackes. Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer ist unkritisch, sie richtet sich nach der Funktionalität der Bindemittel, d.h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Bindemittel und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/Freies Isocyanat, Hydroxyl/Blockiertes Isocyanat, Carboxyl/Epoxid. Sofern miteinander verträglich,

können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Basislack nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Basislacken verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basislacke enthalten neben den üblichen physikalisch trocknenden und/oder chemisch vernetzenden Bindemitteln anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z.B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer,
10 Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente.

Weiterhin können die Basislacke lackübliche Additive enthalten, wie z.B. Füllstoffe,
15 Katalysatoren, Verlaufsmittel, Antikratermittel oder insbesondere Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Die durch Spritzen aufgebrachte farb- und/oder effektgebende Basislacksschicht kann als zweischichtiges Basislacksystem bestehend aus einer ersten, modifizierten
20 Basislacksschicht und einer zweiten, den eigentlichen Farbton der Mehrschichtlackierung bestimmenden Basislacksschicht appliziert werden. Dabei ist der erste Basislack modifiziert, beispielsweise indem er zusätzliche modifizierende Bindemittel- und/oder Füllstoffkomponenten enthält. Er kann beispielsweise aus dem anschließend applizierten, den eigentlichen Farbton bestimmenden Basislack hergestellt
25 werden durch Vermischen mit den zusätzlichen Komponenten.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacküberzugsmitteln handelt es sich um flüssige Klarlacke. Dabei kann es sich um ein- oder
30 mehrkomponentige Klarlacküberzugsmittel handeln, bevorzugt sind einkomponentig lagerfähige Klarlacküberzugsmittel. Sie können lösemittelfrei oder wasserverdünnbar, beispielsweise wäbrig emulgiert, sein, oder es handelt sich bevorzugt um Systeme auf der Basis von Lösemitteln. Es ist erfindungswesentlich, daß die Klarlacküberzugsmittel

einen Harzfestkörper aufweisen, der zu 50 bis 98, bevorzugt zu 70 bis 95 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50, bevorzugt zu 5 bis 30 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten aus der Summe von A) und B) gebildeten Harzfestkörpers zwischen 300 und 10000, bevorzugt zwischen 350 und 3000, insbesondere zwischen 400 und 1500 liegt.

Bei den thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren Systemen A), die im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen sind, handelt es sich um Bindemittel, welchen gegebenenfalls Reaktivverdünner (Verbindungen, die beim Einbrennvorgang in den Lackfilm chemisch eingebaut werden) und gegebenenfalls Vernetzer-Systeme für Klarlacküberzugsmittel zugemischt sind, bevorzugt für solche Klarlacküberzugsmittel, wie sie bei der Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt handelt es sich um übliche, dem Fachmann bekannte Bindemittel, welchen gegebenenfalls Reaktivverdünner und gegebenenfalls Vernetzer-Systeme für Klarlacküberzugsmittel zugemischt sind, wie sie bei der Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen Stand der Technik sind und beispielsweise aus einer Vielzahl von Patentdokumenten bekannt sind.

Die thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren Systeme A) bestehen aus einem oder mehreren filmbildenden Bindemitteln, gegebenenfalls zusätzlich aus einem oder mehreren Reaktivverdünnern, und falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend sind, aus einem oder mehreren Vernetzern für die Bindemittel und gegebenenfalls enthaltene Reaktivverdünner. Bevorzugt sind fremdvernetzende

Systeme A), in denen Bindemittel, gegebenenfalls enthaltene Reaktivverdünner und Vernetzer in einem dem angestrebten Vernetzungsgrad angepaßten stöchiometrischen Verhältnis von im allgemeinen 60 bis 90 Teile Bindemittel und gegebenenfalls Reaktivverdünner zu 40 bis 10 Teile Vernetzer vorliegen, wobei die Summe 100 Teile beträgt. Sowohl die Bindemittel als auch die Reaktivverdünner und die Vernetzer unterliegen keiner prinzipiellen Beschränkung, außer daß sie im wesentlichen keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen keine mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen enthalten und thermisch induzierbar über Additions- und/oder Kondensationsreaktionen gehärtet werden können. Als filmbildende Bindemittel können beispielsweise Polyester-, Polyurethan-, (Meth)acrylcopolymer- und/oder von Triazinen abgeleitete Harze verwendet werden. Bevorzugt sind die Bindemittel im wesentlichen frei von aromatischen Struktureinheiten und basieren auf aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Bausteinen. Die (Meth)acrylcopolymerharze können aromatische Struktureinheiten, beispielsweise in Form einpolymerisierten Styrols enthalten. Im Falle selbstvernetzender Bindemittel besitzen diese zueinander komplementäre reaktive Gruppen als Grundlage für eine kovalente Vernetzung. Im Falle der bevorzugten fremdvernetzenden Bindemittel richtet sich die an sich unkritische Auswahl der dann enthaltenen Vernetzer nach der Funktionalität der Bindemittel, d.h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen, wobei die funktionellen Gruppen thermisch unter Addition und/oder Kondensation miteinander reagieren können. Beispiele für zur Vernetzung der Systeme A) geeignete Additionsreaktionen sind die ringöffnende Addition einer Epoxidgruppe an eine Carboxylgruppe unter Bildung einer Ester- und einer Hydroxylgruppe, die Addition einer Hydroxylgruppe an eine Isocyanatgruppe unter Bildung einer Urethangruppe, während beispielsweise die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer blockierten Isocyanatgruppe unter Ausbildung einer Urethangruppe und Abspaltung des Blockierungsmittels, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolgruppe unter Wasserabspaltung, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols, die Umesterungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Estergruppe unter Abspaltung

des Veresterungsalkohols, die Umurethanisierungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Carbamatgruppe unter Alkoholabspaltung, die Reaktion einer Carbamatgruppe mit einer N-Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols Beispiele für zur Vernetzung der Systeme A) geeignete Kondensationsreaktionen sind. Sofern
5 miteinander verträglich, können auch mehrere komplementäre Funktionalitäten in einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A) nebeneinander vorliegen, so daß zwei oder mehrere unterschiedliche der vorstehend beispielhaft genannten Reaktionstypen während des Einbrennens auftreten können. Die gegebenenfalls in den Systemen A) verwendeten Vernetzer können
10 einzeln oder im Gemisch vorliegen.

Bevorzugte einkomponentige Systeme A) sind solche, die als Bindemittel hydroxyfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Polyesterharze und/oder Polyurethanharze einzeln oder im Gemisch aufweisen und gegebenenfalls zusätzlich
15 hydroxyfunktionelle Reaktivverdünner enthalten, während als Vernetzer für die hydroxyfunktionellen Bindemittel und gegebenenfalls enthaltenen hydroxyfunktionellen Reaktivverdünner mit deren Hydroxylgruppen unter Ether- und/oder Estergruppenbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis, beispielsweise Aminoplastharze, insbesondere Melaminharze und/oder Umesterungsvernetzer
20 und/oder blockierte Polyisocyanate enthalten sind.

Bevorzugte zweikomponentige Systeme A) sind solche, die als Bindemittel hydroxyfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Polyesterharze und/oder Polyurethanharze einzeln oder im Gemisch aufweisen und gegebenenfalls zusätzlich
25 hydroxyfunktionelle Reaktivverdünner enthalten, während als Vernetzer für die hydroxyfunktionellen Bindemittel und gegebenenfalls enthaltenen hydroxyfunktionellen Reaktivverdünner freie Polyisocyanate enthalten sind.

Beispiele für in den Systemen A) als Bindemittel einsetzbare hydroxyfunktionelle Polyesterharze sind übliche, beispielsweise solche mit einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) von 500 bis 5000, bevorzugt von 1000 bis 3000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 450, bevorzugt von 50 bis 280 mg KOH/g.

30

Beispiele für in den Systemen A) als Bindemittel einsetzbare hydroxyfunktionelle Polyurethanharze sind übliche, beispielsweise solche mit einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) von 500 bis 5000, bevorzugt von 1000 bis 3000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 450, bevorzugt von 50 bis 280 mg KOH/g.

5

Beispiele für in den Systemen A) als Bindemittel einsetzbare hydroxyfunktionelle (Meth)acryl-Copolymere sind übliche, beispielsweise solche mit einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) zwischen 1000 und 10000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 300, bevorzugt von 50 bis 250 mg KOH/g. Die (Meth)acryl-Copolymeren können in Gegenwart von oligomeren oder polymeren Polyester- und/oder Polyurethanharzen hergestellt worden sein.

10

Beispiele für in den Systemen A) einsetzbare hydroxyfunktionelle Reaktivverdünner sind niedrigmolekulare Verbindungen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül und Hydroxylzahlen im Bereich von 250 bis 700 mg KOH/g. Geeignet sind oligomere oder polymere Polyole, wie Polyetherpolyole, Oligoesterpolyole, Polycarbonatpolyole und Oligourethanpolyole. Geeignet sind beispielsweise Handelsprodukte, wie durch Reaktion von Polyolen mit Caprolacton erhältliche Polycaprolactonpolyole, durch Reaktion von Oxiranverbindungen mit Polyolen und/oder Wasser erhältliche Polyetherpolyole wie z.B. Triethylenglykol, oder durch Reaktion von Polyaminen mit cyclischen Carbonaten erhältliche Oligourethanpolyole.

15

20

Beispiele für in den Systemen A) als Vernetzer für die hydroxyfunktionellen Bindemittel plus gegebenenfalls Reaktivverdünner in freier oder blockierter Form einsetzbaren Polyisocyanate sind cycloaliphatische oder aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und 1,4-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Biscyclohexylmethandiisocyanat oder deren Gemische.

25

30

Neben diesen einfachen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in

dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretidiongruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen und Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate.

5

Besonders gut geeignet sind die bekannten Polyisocyanate, die hauptsächlich bei der Herstellung von Lacken eingesetzt werden, z.B. Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisende Modifizierungsprodukte der oben genannten einfachen Polyisocyanate, insbesondere Tris-(6-Isocyanatohexyl)-biuret, das sich von Isophorondiisocyanat oder Hexandiisocyanat ableitende Isocyanurat oder

10 niedermolekulare Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie durch Umsetzung von im Überschuß eingesetzten Isophorondiisocyanat mit einfachen mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereiches 62 bis 300, insbesondere mit Trimethylolpropan erhalten werden können. Selbstverständlich können auch beliebige

15 Gemische der genannten Polyisocyanate eingesetzt werden.

Geeignete Polyisocyanate sind ferner die bekannten, endständige Isocyanatgruppen aufweisende Prepolymere, wie sie insbesondere durch Umsetzung der oben genannten einfachen Polyisocyanate, vor allem Diisocyanate, mit unterschüssigen Mengen an

20 organischen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zugänglich sind.

Als Blockierungsmittel für die vorstehend beschriebenen Polyisocyanatvernetzer eignen sich die üblichen, wie übliche CH-acide, NH-, SH- oder OH-funktionelle

25 Verbindungen. Diese können allein oder im Gemisch zur Blockierung eingesetzt werden. Beispiele sind CH-acide Verbindungen wie Acetylaceton oder CH-acide Ester, wie z.B. Acetessigsäurealkylester, Malonsäuredialkylester, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, wie n-Butanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Furfurol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol; Oxime wie Methylethylketoxim, Acetonoxim,

30 Cyclohexanonoxim, Acetophenonoxim, Lactame wie epsilon-Caprolactam oder Pyrrolidon-2, Imidazole wie 2-Methylimidazol, Pyrazole wie 2,3-Dimethylpyrazol. CH-acide Ester und/oder Oxime als Blockierungsmittel sind bevorzugt.

Beispiele für in den Systemen A) mit den hydroxyfunktionellen Bindemitteln und zusätzlich gegebenenfalls enthaltenen Reaktivverdünnern unter Ethergruppenbildung vernetzenden Komponenten auf Triazinbasis sind beispielsweise als Vernetzer übliche Aminoplastharze, bevorzugt Melaminharze, wie z.B. methanolveretherte
5 Melaminharze, wie die Handelsprodukte Cymel 325, Cymel 327, Cymel 350 und Cymel 370, Maprenal MF 927. Weitere Beispiele für verwendbare Melaminharze sind butanol- oder isobutanolveretherte Melaminharze wie z.B. die Handelsprodukte Setamin US 138 oder Maprenal MF 610; mischveretherte Melaminharze, die sowohl butanol- als auch methanolverethert sind, wie z.B. Cymel 254, sowie
10 Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) wie z.B. Cymel 301 oder Cymel 303, wobei letztere zur Vernetzung einen externen Säurekatalysator wie z.B. p-Toluolsulfonsäure benötigen können. Derartige Säurekatalysatoren können gegebenenfalls mit Aminen oder Polyepoxiden ionisch oder nicht-ionisch blockiert sein.

15 Beispiele für in den Systemen A) mit den hydroxyfunktionellen Bindemitteln und zusätzlich gegebenenfalls enthaltenen Reaktivverdünnern unter Estergruppenbildung, insbesondere unter Bildung von Urethangruppen (Carbaminsäureestergruppen) vernetzende Komponenten auf Triazinbasis sind Umesterungsvernetzer, wie beispielsweise bevorzugt Tris(alkoxycarbonylamino)triazin.

20 Insbesondere bevorzugt ist es im erfindungsgemäßen Verfahren, Klarlacküberzugsmittel zu verwenden, deren Harzfestkörper als System A) ein fremdvernetzendes System aus hydroxyfunktionellem Bindemittel, insbesondere auf (Meth)acrylcopolymer-Basis und aus einem oder mehreren Aminoplastharzen als
25 Vernetzer enthält.

Bei den Systemen B) handelt es sich um radikalisch härtende Systeme, d.h. durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf das System B) entstehen Radikale, die eine Vernetzung des Systems B) durch radikalische Polymerisation seiner olefinischen
30 Doppelbindungen auslösen. Die Systeme B) sind so zusammengesetzt, daß sie unter den Applikations- und Härtingsbedingungen des sie enthaltenden Klarlacküberzugsmittels nicht bzw. nicht in nennenswertem Umfang mit dem

jeweiligen im gleichen Klarlacküberzugsmittel enthaltenen System A) vernetzen.

Bei den radikalisch härtenden Systemen handelt es sich um Prepolymere, wie Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen. Die Prepolymeren enthalten neben den radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindungen bevorzugt keine funktionellen Gruppen, die eine Vernetzung mit Bestandteilen des Systems A) bewirken können. Die Prepolymeren können in Kombination mit Reaktivverdünnern, d.h. reaktiven flüssigen Monomeren, vorliegen. Bevorzugt enthalten die radikalisch härtenden Systeme auch Photoinitiatoren.

Beispiele für Prepolymere oder Oligomere sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, die aromatische Struktureinheiten beispielsweise in Form von einpolymerisiertem Styrol, enthalten können, sowie von aromatischen Struktureinheiten bevorzugt freie, auf aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Bausteinen basierende Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate mit zahlenmittleren Molekularmassen (M_n) bevorzugt im Bereich von 200 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und mit durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen pro Molekül.

Werden Reaktivverdünner verwendet, so werden sie in Mengen von 1 bis 50 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Prepolymeren und Reaktivverdünnern. Es handelt sich um niedermolekulare definierte Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und

Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, sowie deren Gemische.

Die bevorzugt im radikalisch härtenden System B) enthaltenen Photoinitiatoren werden z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, 5 Reaktivverdünnern und Photoinitiatoren. Es ist günstig, wenn ihre Absorption im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1- 10 Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Neben den vorstehend genannten Bestandteilen der Systeme B) können diese zusätzlich 15 thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten. Diese bilden ab 80 bis 120 °C Radikale. Beispiele für thermolabile Radikalinitiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten 20 Einsatzmengen liegen zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünnern und Radikalinitiatoren. Die Radikalinitiatoren können auch im Gemisch eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacke können neben den 25 Systemen A) und B) transparente Pigmente oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, wie z.B. Antioxidantien, Sensibilisatoren, Katalysatoren, Verlaufsmittel, Farbstoffe, Rheologiesteuerer sowie Lichtschutzmittel in lacküblichen Mengen enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacküberzugsmittel können 30 lösemittelfrei formuliert werden, ihr Festkörper beträgt dann 100 Gew.-% und setzt sich zusammen aus dem durch die Systeme A) plus B) gebildeten Harzfestkörper

sowie weiteren nichtflüchtigen Bestandteilen. Bevorzugt weisen die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacküberzugsmittel einen Festkörpergehalt von 40 bis 80 Gew.-% auf. Sie enthalten dann flüchtige organische Lösemittel, wie beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol, Butyldiglykol, Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat, Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe, oder es handelt sich um wäßrige Überzugsmittel, die als Emulsion vorliegen. Dabei kann der emulgierte Zustand durch Zusatz externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich bei den Systemen A) und/oder B) um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen enthalten. Die Emulsionssysteme können ebenfalls organische Lösemittel, insbesondere wassermischbare Lösemittel enthalten.

Überraschenderweise sind die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Klarlacküberzugsmittel auf einfache Weise herstellbar durch Vermischen der den Harzfestkörper ausmachenden Systeme A) und B) bzw. durch Vermischen ihrer Bestandteile im 50 bis 98 Teile A)- zu 50 bis 2 Teile B)-, bevorzugt im 70 bis 95 Teile A)- zu 30 bis 5 Teile B)-Feststoffgewichtsverhältnis (unter Beachtung der zum C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers vorstehend gemachten Angaben) mit den gegebenenfalls weiteren nicht zum Harzfestkörper beitragenden vorstehend erläuterten Bestandteilen. Bevorzugt erfolgt das Vermischen unter Verwendung handelsüblicher und/oder einfach zu synthetisierender Bestandteile, wie sie vorstehend erläutert sind. Beim Vermischen ist die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Bestandteile im Prinzip beliebig und richtet sich nach praktischen Gesichtspunkten und unterliegt lediglich im Fall der weniger bevorzugten mehrkomponentigen Klarlacküberzugsmittel den mehrkomponentensystembedingten Einschränkungen. Besonders bevorzugt werden

die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel hergestellt durch Hinzumischen eines Systems B) und falls gewünscht organischem Lösemittel zu einem an sich fertigen einkomponentigen Einbrennklarlack, dessen Harzfestkörper aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, unter Beachtung der vorstehend als erfindungswesentlich erläuterten Beschränkungen hinsichtlich Harzfestkörperzusammensetzung und C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers.

Der Auftrag der farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat, insbesondere auf vorbeschichtete Automobilkarossen oder deren Teile. Beispiele für Vorbeschichtungen auf Automobilkarossen oder deren Teilen sind eine Elektrotauchgrundierungsschicht, eine zweischichtige Vorbeschichtung bestehend aus einer Elektrotauchgrundierungsschicht und einer Spritzfüllerschicht oder eine zweischichtige Vorbeschichtung bestehend aus einer Elektrotauchgrundierungsschicht und einer zweiten elektrophoretisch aufgetragenen Überzugsschicht.

Der Auftrag der farb- und/oder effektgebenden Basislacksschicht erfolgt durch Spritzen aus einem farb- und/oder effektgebenden Basislack in einer vom Farbton abhängigen Trockenschichtdicke von im allgemeinen zwischen 10 bis 25 μm . Im Anschluß an die Applikation der farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsschicht erfolgt nach einer kurzen Ablüftphase, z.B. bei 20 bis 80°C, der Auftrag der Klarlacksschicht aus dem erfindungsgemäßen Klarlacküberzugsmittel in einer Trockenschichtdicke von im allgemeinen zwischen 25 und 50 μm im Naß-in-Naß-Verfahren. Gegebenfalls kann, insbesondere bei Verwendung organischer Lösemittel und/oder Wasser enthaltender Klarlacküberzugsmittel kurz abgelüftet werden. Oftmals ist es zweckmäßig und bevorzugt, das Ablüften durch Erwärmen, beispielsweise bevorzugt unter Zuhilfenahme von Infrarotbestrahlung zu unterstützen. Applikation und Ablüften können bevorzugt so durchgeführt werden, daß ein Zutritt von Licht einer Wellenlänge kleiner 380 nm weitestgehend unterbunden wird.

Der Klarlacküberzug kann sich, muß sich aber nicht ganzflächig über das beispielsweise dreidimensionale Substrat erstrecken. So ist es beispielsweise im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine Beschichtung aus dem Klarlacküberzugsmittel im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats durchzuführen, d.h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

Im Anschluß an die gegebenenfalls gewährte Ablüftphase wird die Klarlacküberzugsschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich um Elektronenstrahlung oder bevorzugt um ultraviolette Strahlung. Im Falle von Elektronenstrahlung muß unter Inertgasatmosphäre gearbeitet werden, beim Arbeiten mit UV-Strahlung ist dies nicht notwendig. UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, bevorzugt von 200 bis 400 nm sind bevorzugt. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z.B. UV-Blitzlampen.

Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Im letzteren Fall sind Laserlichtquellen geeignet. Eine andere Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z.B. beweglichen Blenden oder es werden UV-Blitzlampen eingesetzt.

Als Hilfselemente können übliche in der technischen Optik verwendete Lichtsteuersysteme, wie z.B. Absorptionsfilter, Reflektoren, Spiegel, Linsensysteme, Lichtwellenleiter eingesetzt werden.

Die Anordnung der Strahlenquellen ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten des Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder deren Teilen angepaßt werden.

Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z.B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Substrat bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat geführt werden.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 30 cm, zur Naßlackoberfläche. Im Falle der Verwendung eines UV-Lasers ist ein größerer Abstand möglich.

Selbstverständlich können die beispielhaft aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozeßschritt erfolgen oder in zeitlich oder räumlich voneinander getrennten Prozeßschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlungsquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d.h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die Klarlacküberzugsschicht von unter 5 Minuten.

Bei der Beschichtung dreidimensionaler Substrate von komplizierter Geometrie wie z.B. Kraftfahrzeugkarossen mit strahlenhärtenden Lacken ergibt sich oftmals die Problematik einer unzureichenden Aushärtung aufgrund einer nicht ausreichenden Zugänglichkeit für die energiereiche Strahlung, beispielsweise in Schattenbereichen, wie z.B. Hohlräumen, Falzen und anderen konstruktionsbedingten Hinterschneidungen. Dieses Problem kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vermieden werden, denn der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbare Härtungszustand des Klarlacks reicht für die abgeschatteten Bereiche vollkommen aus, d.h. der durch den thermischen Härtungsschritt erreichbare Härtungszustand des Klarlacks an für den Betrachter an sich nicht sichtbaren Stellen ist ausreichend hoch.

Desweiteren ist es im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt die Beschichtung aus dem Klarlacküberzugsmittel im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats durchzuführen, d.h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie. Dann ist die Frage nach einer eventuellen unzureichenden Aushärtung der Klarlackschicht in abgeschatteten Bereichen praktisch bedeutungslos. Falls gewünscht können abgeschattete Bereiche dennoch bestrahlt werden, beispielsweise indem Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahler gegebenenfalls unter Verwendung einer automatischen Bewegungseinrichtung eingesetzt werden, beispielsweise für das Bestrahlen von Innen-Hohlräumen oder Kanten.

Nach der Bestrahlung ist die Klarlacküberzugsschicht klebfrei und das Substrat wird dem Einbrennprozeß zugeführt, währenddessen die Klarlacküberzugsschicht gemeinsam mit der farb- und/oder effektgebenden Basislackschicht bei erhöhten Temperaturen beispielsweise von 80 bis 160°C eingebrannt wird oder bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise von 20 bis 60°C gehärtet. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, falls gewünscht eine Verkürzung der üblichen Einbrenndauer zu ermöglichen, insbesondere beim Vergleich mit der notwendigen Einbrenndauer für eine entsprechende aus einem vom System B) freien Klarlacküberzugsmittel hergestellten Klarlacküberzugsschicht. Die Endhärte wird im erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls schneller erreicht, beispielsweise unmittelbar nach dem Einbrennprozeß.

Das erfindungsgemäße nach dem bekannten Naß-in-Naß Prinzip arbeitende Verfahren erlaubt die Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, insbesondere auf Kraftfahrzeugen und deren Teilen mit hervorragendem optisch-ästhetischem Eindruck. Das erfindungsgemäße Verfahren kann angewendet werden sowohl bei der Automobilerst-, der Automobilteile- als auch der Autoreparaturlackierung. Ein Ablaufen des Klarlacks an senkrechten Flächen während des Einbrennens wird wirksam verhindert. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Klarlackschichten weisen eine reduzierte Anfälligkeit gegen Chemikalien und Verkratzungen, insbesondere gegen Säure und Waschverkratzungen auf.

Überraschenderweise lassen sich die vorstehend erläuterten Vorteile mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichen, wenngleich der Harzfestkörper der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Klarlacküberzugsmittel einfach

zusammengesetzt ist und die den Harzfestkörper bildenden jeweils vernetzenden Systeme A) und B) untereinander keine Vernetzung eingehen. Die Klarlacküberzugsmittel können aus bekannten, beispielsweise handelsüblichen Komponenten formuliert werden.

Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Beispiel 1 (Vergleich)

5 Auf ein mit einer Kataphoresegrundierung und Füllerschicht versehenes Blech wird ein silberfarbener Wasserbasislack in einer Trockenschichtdicke von 15 μm aufgespritzt und 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird ein handelsüblicher Autoserienklarlack (52 Gew.-% Harzfestkörper, gebildet aus hydroxyfunktionellem Acrylatbindemittel und Melaminharzvernetzer) in einer
10 Trockenschichtdicke von 40 μm aufgespritzt, 10 Minuten bei Raumtemperatur und danach 1 Minute mit Unterstützung durch Infrarotstrahlung abgelüftet und anschließend 15 Minuten bei 140°C (Objekttemperatur) eingebrannt.

Beispiel 2

15 1000 g des Klarlacks aus Beispiel 1 werden mit 52 g einer Mischung aus

75 Gewichtsteilen eines hexafunktionellen, aliphatischen Urethanacrylats (theoretisches Molgewicht 800),
20 22 Gewichtsteilen Hexandioldiacrylat,
1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acylphosphinoxid-Typ und
1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acetophenon-Typ

homogen vermischt.

25 Anschließend wird unter Verwendung des so erhaltenen Klarlacks wie in Beispiel 1 gearbeitet mit dem Unterschied, daß man zwischen dem Ablüften und Einbrennen 10 mal innerhalb 40 Sekunden mit einem UV-Blitz auf die Klarlackoberfläche einwirkt (Xenon-gefüllte UV-Blitzlampe, 3500 Ws, Objektstand 20 cm).

30

Beispiel 3

1000 g des Klarlacks aus Beispiel 1 werden mit 104 g der in Beispiel 2 genannten

Mischung homogen vermischt.

Anschließend wird unter Verwendung des so erhaltenen Klarlacks wie in Beispiel 2 gearbeitet.

5

Beispiel 4

1000 g des Klarlacks aus Beispiel 1 werden mit 234 g einer Mischung aus

10

75 Gewichtsteilen eines hexafunktionellen, aliphatischen Urethanacrylates
(theoretisches Molgewicht 800),

22 Gewichtsteilen Tripropylenglykoldiacrylat,

1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acylphosphinoxid-Typ und

1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acetophenon-Typ

15

homogen vermischt.

Anschließend wird unter Verwendung des so erhaltenen Klarlacks wie in Beispiel 2 gearbeitet.

20

Beispiel 5

1000 g des Klarlacks aus Beispiel 1 werden mit 26 g einer Mischung aus

25

75 Gewichtsteilen eines hexafunktionellen, aliphatischen Urethanacrylates
(theoretisches Molgewicht 1000),

22 Gewichtsteilen Trimethylolpropantriacyrat,

1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acylphosphinoxid-Typ und

1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acetophenon-Typ

30

homogen vermischt.

Anschließend wird unter Verwendung des so erhaltenen Klarlacks wie in Beispiel 2 gearbeitet.

Beispiel 6

5

1000 g des Klarlacks aus Beispiel 1 werden mit 88 g der in Beispiel 5 genannten Mischung homogen vermischt.

10

Anschließend wird unter Verwendung des so erhaltenen Klarlacks wie in Beispiel 2 gearbeitet.

Beispiel 7

15

1000 g des Klarlacks aus Beispiel 1 werden mit 78 g einer Mischung aus

75 Gewichtsteilen eines hexafunktionellen, aliphatischen Urethanacrylates (theoretisches Molgewicht 800),

22 Gewichtsteilen Trimethylolpropantriacrylat,

1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acylphosphinoxid-Typ und

20

1,5 Gewichtsteilen eines Photoinitiators vom Acetophenon-Typ

homogen vermischt.

25

Anschließend wird unter Verwendung des so erhaltenen Klarlacks wie in Beispiel 1 gearbeitet mit dem Unterschied, daß man zwischen Ablüften und Einbrennen eine UV-Bestrahlung der Klarlackoberfläche vornimmt (Quecksilbermitteldruckstrahler, 120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 3 m/min, Objektabstand 10 cm).

30

Tabelle 1 stellt Eigenschaften der in Vergleichsbeispiel 1 sowie in den erfindungsgemäßen Beispielen 2 bis 7 erhaltenen Mehrschichtlackierungen zusammen.

Tabelle 1

Bsp.	Pendelhärte	Pendelhärte nach Xyloltest ¹⁾	Kratzfestigkeit ²⁾		Säurefestigkeit ³⁾
	(Schwingungen)		a	b	
1	91	27	90	55	11
2	97	42	93	62	20
3	103	105	89	75	22
4	115	117	90	71	./.
5	95	90	93	60	22
6	108	98	93	63	24
7	120	120	92	79	> 30

1) Der Xyloltest erfolgt durch 10minütige Einwirkung eines xylolgetränkten Wattebauschs auf die Mehrschichtlackierung. Die Messung der Pendelhärte erfolgt jeweils nach einer Erholungszeit von 1 Stunde.

2) Angegeben werden der Anfangsglanz vor Kratzbeanspruchung (Spalte a) und der Restglanz nach der nachstehend beschriebenen Kratzbeanspruchung (Spalte b), jeweils bestimmt durch Glanzmessung bei einem Winkel von 20°. Die Kratzbeanspruchung erfolgt mit der Hub-Schub-Methode mit dem Erichsen-Peters-Klotz, Typ Nr. 265. Die Abmessungen sind: 75 x 75 x 50 mm, Grundfläche = 3750 mm². Das Gewicht beträgt 2 kg. Unter den Schleifklotz wird mit Klettband ein 2,5 mm dicker Wollfilz, Abmaße 30 x 50 mm, geklebt. Dann wird 1 g einer wasserlöslichen Schleifpaste gleichmäßig auf der Auflagefläche verteilt. Es werden 10 Doppelhübe in 9 s durchgeführt. Der Hub-Schub erfolgt parallel zur 75 mm-Kante des Blockes, der Schleifweg beträgt 90 mm in einer Richtung. Anschließend wird mit kaltem Wasser abgespült und die Glanzmessung durchgeführt.

- 5 3) Zur Prüfung der Säurefestigkeit wird der Tropfentest mit 10 %iger Schwefelsäure gewählt. Die Prüfbleche werden auf eine beheizbare Platte gelegt und auf 60°C geheizt. Dabei muß gewährleistet sein, daß die Bleche auf der Heizplatte plan aufliegen. Am Ende der Aufheizphase, d.h. bei 60°C wird pro Minute ein Tropfen der Säure auf die Klarlackoberfläche appliziert. Die Gesamtzeit beträgt 30 Minuten. Nach Ablauf der Prüfzeit wird die Lackierung mit Wasser abgewaschen. Es wird die Einwirkzeit in Minuten angegeben, bei der die erste sichtbare Filmveränderung (Quellung) auftrat.

Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Lackierung von Substraten mit einer farb- und/oder
effektgebenden Basislack- und einer Klarlackdeckschicht, bei dem auf einem
Substrat eine farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aus einem
Basislacküberzugsmittel aufgebracht und diese im Naß-in-Naß-Verfahren mit
10 einem Klarlacküberzug versehen wird, wobei die unausgehärtete Klarlackschicht
vor dem gemeinsamen Einbrennen oder gemeinsamen Härten mit der
Basislackschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt wird, dadurch
gekennzeichnet, daß als Klarlacküberzugsmittel ein solches verwendet wird,
dessen Harzfestkörper zu 50 bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch
15 Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im
wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im
wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des
Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-%
aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische
20 Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei
sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-
Äquivalentgewicht des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300
und 10000 liegt.
- 25 2. Klarlacküberzugsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Harzfestkörper zu 50
bis 98 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder
Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von
radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit
radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig
reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 2 bis 50 Gew.-% aus einem unter
Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation
30 olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-
Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht
des gesamten Harzfestkörpers aus A) und B) zwischen 300 und 10000 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Klarlacküberzugsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dieses einen Harzfestkörper aufweist, der zu 70 - 95 Gew.-% aus einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbaren System A), das im wesentlichen frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen und im wesentlichen frei von mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen des Systems B) anderweitig reaktionsfähigen Gruppen ist, und zu 5 - 30 Gew.-% aus einem unter Einwirkung energiereicher Strahlung durch radikalische Polymerisation olefinischer Doppelbindungen härtbaren System B) besteht, wobei sich die Gew.-%-Angaben zu 100 Gew.-% addieren und wobei das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten aus der Summe von A) und B) gebildeten Harzfestkörpers zwischen 300 und 10000 liegt.
4. Verfahren oder Klarlacküberzugsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das C=C-Äquivalentgewicht des gesamten aus der Summe von A) und B) gebildeten Harzfestkörpers zwischen 400 und 1500 liegt.
5. Verwendung der Klarlacküberzugsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4 zur Lackierung von Kraftfahrzeugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP/ 98/01334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B 05 D 3/06, B 05 D 7/16, C 09 D 5/00, C 09 D 201/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B 05 D, C 09 D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4675234 A (SACHS et al.) 23 June 1987 (23.06.87)	1
Y	see document	2,3,4
Y	Patent Abstracts of Japan, Vol. 11, Nr. 326 (C-454), 23 October 1987 (23.10.87) & JP, A, 62-110779 (YOSHINORI TSUCHIYA), 21 May 1987 (21.05.87)	1-5
Y	EP 0540884 A1 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 12 May 1993 (12.05.93) see document (cited in the description)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 1998 (29.06.98)

Date of mailing of the international search report

27 July 1998 (27.07.98)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 98/01334

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	AT 356781 B (BAYER AG) 15 October 1979 (15.10.79) see document	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01334

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

B 05 D 3/06, B 05 D 7/16, C 09 D 5/00, C 09 D 201/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK⁶

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B 05 D, C 09 D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4675234 A (SACHS et al.) 23. Juni 1987 (23.06.87), ganzes Dokument.	1
Y	Ganzes Dokument.	2, 3, 4
Y	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr. 326 (C-454), 23 October 1987; & JP, A, 62-110779 (YOSHINORI TSUCHIYA), 21 May 1987.	1-5
Y	EP 0540884 A1 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 12. Mai 1993 (12.05.93), ganzes Dokument (in der Beschreibung genannt).	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29 Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27. 07. 1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

GÖRTLER e.h.

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	AT 356781 B (BAYER AG) 15. Oktober 1979 (15.10.79), ganzes Dokument. -----	1-5

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 98/01334 SAE 190071

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US A 4675234	23-06-87	US A 4326001 US A 4439480 CA A1 1307233	20-04-82 27-03-84 08-09-92
JP A2 62110779	21-05-87	keine - none - rien	
EP A1 540884	12-05-93	AT E 124299 CA AA 2079498 DE A1 4133290 DE CO 59202711 EP B1 540884 ES T3 2076643 JP A2 5222319 US A 5486384	15-07-95 09-04-93 15-04-93 03-08-95 28-06-95 01-11-95 31-08-93 23-01-96
AT B 356781	27-05-80	AT A 2167778 DE A1 2713797 DE B2 2713797 DE C3 2713797 ES A1 468294 ES A5 468294 FR A1 2385778 FR B1 2385778 GB A 1587349 IT A0 7848610 JP A2 53121831 NL A 7803324 SE A 7803474 SE B 425402 SE C 425402	15-10-79 19-10-78 25-06-81 01-04-82 16-11-78 04-12-78 27-10-78 23-09-83 01-04-81 28-03-78 24-10-78 03-10-78 30-09-78 27-09-82 08-05-84